

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-057329

(43)Date of publication of application : 25.02.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
C01B 33/12

(21)Application number : 02-169257

(71)Applicant : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1990

(72)Inventor : HOCHIDO YUKO  
FUTAKI TAKEHIKO

## (54) MANUFACTURE OF SILICON OXIDE FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To thinly uniformly spread coating material on a substrate, and form a film excellent in evenness wherein cracks are hardly generated, by spreading specified polysiloxane on the substrate at a pressure lower than or equal to atmospheric pressure, and forming a silicon oxide film.

CONSTITUTION: Polysiloxane wherein the number of silicon atoms is larger than or equal to 8 and smaller than or equal to 500 is spread on a substrate at a pressure lower than or equal to atmospheric pressure. The spread material is decomposed on the substrate, and a silicon oxide film is formed. Polysiloxane is expressed by a formula  $R(\text{SiOR}_2)_{n-1}\text{SiR}_3$  where R is H group, OH group, CH<sub>3</sub> group, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> group, etc. Thereby thin uniform coating on a substrate is enabled, the formed silicon oxide film is excellent in evenness, and a film free from cracks can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-57329

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 L 21/316  
C 01 B 33/12

識別記号

B 6940-4M  
C 6971-4G

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 シリコン酸化膜の製造方法

⑯ 特 願 平2-169257

⑰ 出 願 平2(1990)6月27日

⑱ 発 明 者 寶 地 戸 雄 幸 東京都練馬区石神井町3丁目7番2号

⑲ 発 明 者 二 木 剛 彦 埼玉県坂戸市千代田4丁目7番4-102号

⑳ 出 願 人 株式会社高純度化学研 埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号  
究 所

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン酸化膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 1分子中のケイ素原子数が8以上500以下のポリシロキサンを基板上に大気圧以下で塗布し、シリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の製造方法。

(2) ポリシロキサンが化学式 $R(SiOR_2)_{n-1}SiR_3$ で表され、RがH基、OH基、 $CH_3$ 基、 $OC_2H_5$ 基、 $n-OC_3H_7$ 基、 $i-OC_3H_7$ 基、 $n-OC_4H_9$ 基、 $i-OC_4H_9$ 基、 $t-OC_4H_9$ 基あるいは $sec-OC_4H_9$ 基である特許請求の範囲第1項記載のシリコン酸化膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、基板上にシリコン酸化膜を形成する半導体装置等のシリコン酸化膜の製造方法に関する。

(従来の技術)

基板上にシリコン酸化膜を形成する方法として塗布法がある。

塗布法にはスピコート法、ディップコート法、霧化コート法等がある。

スピコート法はSiを含む塗布剤を基板上に滴下し、スピナーで基板を回転させて塗布する方法である。

ディップコート法はSiを含む塗布剤に基板を浸漬し定速で引き上げることによって基板に塗布する方法である。

霧化コート法は塗布剤を霧状にして基板に塗布する方法である。

上記のような塗布法で塗布剤を基板上に薄く均一に塗布したのち、適温かつ適当な雰囲気中で基板を加熱して乾燥し、さらに、塗布物を基板上で分解することによって、シリコン酸化膜を製造している。

塗布物を基板上で分解する方法としては、熱分解法、プラズマ分解法あるいはオゾン分解法等が

用いられる。

従来、塗布剤にはテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のようなアルコキシシランを有機酸あるいは無機酸を用いて加水分解し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合をもつ分子を含ませたものが一般的である。

このように $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を有機酸あるいは無機酸で加水分解する理由は、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ は水のみでは加水分解反応の進行が極めて遅いことから、このような酸を加えて加水分解の進行を促進させている。

しかし、このような方法で製造した塗布剤では塗布剤中に含まれる $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合をもつ分子の分子量が大きく、かつ、塊状分子になり易い。このためこのような塗布剤を用いて形成したシリコン酸化膜は膜中にクラックが発生し易い欠点がある。

また、このような塗布剤は薄く均一に塗布できない欠点があり、形成したシリコン酸化膜は平坦化性に劣る欠点がある。

さらに、アルコキシシランを有機酸を用いて加水分解した場合、形成したシリコン酸化膜中に多くのカーボン残渣を残す欠点がある。

また、加水分解のときに、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合の側鎖に有機酸根が結合し、このため基板上の分解が困難になる欠点がある。

アルコキシシランを無機酸を用いて加水分解した場合、塗布剤中に腐食成分を残す欠点がある。

本発明者等は、上記の欠点を除去し、基板上に薄く均一に塗布でき、かつ、生成したシリコン酸化膜は平坦化性に優れ、クラックのない膜を形成できる酸を使用しない塗布剤の製造方法として、スピコート剤の製造方法と題し、平成2年6月4日特許を出願した。

〈解決しようとする問題点〉

本発明は、塗布剤中に含まれるシリコン化合物の構造を定めた塗布剤を用いて、形成したシリコン酸化膜は平坦化性に優れ、クラックのない膜を形成できるシリコン酸化膜の製造方法を提供しようとするものである。

〈問題を解決するための手段〉

本発明は、1分子中のケイ素原子数が8以上500以下のポリシロキサンを基板上に大気圧以下で塗布し、塗布物を基板上で分解することによってシリコン酸化膜を製造する方法である。

化学式、 $\text{R}(\text{SiOR}_2)_{n-1}\text{SiR}_3$ で表されるポリシロキサンのRは、H基、OH基、 $\text{CH}_3$ 基、 $\text{OC}_2\text{H}_5$ 基、 $n-\text{OC}_3\text{H}_7$ 基、 $i-\text{OC}_3\text{H}_7$ 基、 $n-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基、 $i-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基、 $t-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基あるいは $\text{sec}-\text{OC}_4\text{H}_9$ 基等である。

本発明は、上記の鎖状分子のポリシロキサンを基板上に減圧あるいは真空中で塗布することにより、同一圧力下で、基板加熱、活性酸素供給、プラズマ等による表面エネルギー供給を可能とし、平坦化性、無クラック性、かつ、残存異物のない極めて優れたシリコン酸化膜の形成を可能にするものである。

これは上記鎖状分子の場合、粘性率がほぼ $1\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以下であり、標準沸点が $250^\circ\text{C}$ 以

上、 $1\text{ Pa}$ での沸点が $200^\circ\text{C}$ 以上であり、低粘性、低揮発性であるという物性に関するものである。

ことに、分子の標準沸点が $250^\circ\text{C}$ 以上という条件は基板からの塗布剤の再蒸発の防止に役立つものである。

塗布剤中のSiを含む分子が環状分子あるいは分枝状分子である場合、高粘性化あるいは固体化が進み好ましくない。

本塗布剤には有機希釈剤を適量添加することによって、基板上に均一な薄い膜ができ平坦化性に富む膜が得られる。

本発明における基板への塗布剤の塗布方法は、スピコート法、ディップコート法、霧化コート法等のコート法を用いてもよいが、好ましくはスピコート法あるいは霧化コート法である。

また、塗布物を基板上で分解してSi酸化膜とする方法は、熱分解法、プラズマ分解法、オゾン分解法等の分解法を用いてもよいが、好ましくはプラズマ分解法あるいはオゾン分解法である。

すなわち、大気圧以下で分解が行われることが、分解副生成物を形成する酸化膜外に除去する上で有効である。

ことに、ポリシロキサン中のRがH基、OH基、OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>基あるいはOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>基およびそれらの異性体の場合、より低温で分解することができる。

また、本塗布剤を溶剤で希釈することにより、1回の塗布による膜厚を調整することができる。

(実施例1)

装置内の圧力0.5KPa、基板温度300℃で、5"シリコンウェハー上にポリジプロボキシシロキサンを0.2ml噴霧したのち、同圧力、同温度でオゾンを20秒流し、基板上にシリコン酸化膜を形成した。

上記の操作を10回繰り返して、膜厚を1μmとした。

形成されたシリコン酸化膜にはクラックがなく、極めて平坦化性に優れた膜であった。

(実施例2)

装置内の圧力0.5KPa、基板温度300℃で、5"シリコンウェハー上にポリジプロボキシシロキサンを0.2ml噴霧したのち、同圧力、同温度で20秒、酸素プラズマに50Vのバイアスをかけ、基板上に圧縮性のシリコン酸化膜を形成した。

上記の操作を10回繰り返して、膜厚を1μmとした。

形成されたシリコン酸化膜にはクラックがなく、極めて平坦化性に優れた膜であった。

(発明の効果)

本発明によれば、塗布剤を基板上に薄く極めて均一に塗布できる特徴がある。

また、本発明により形成したシリコン酸化膜は膜中にクラックが発生しにくく、平坦化性に富む極めて優れた膜質である特徴がある。

さらに、本発明によれば、シリコン酸化膜製造中にダストが発生しない利点がある。

特許出願人 株式会社高純度化学研究所